

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-003041

(43)Date of publication of application : 09.01.1987

(51)Int.Cl.

C03C 3/095  
C03C 4/08

(21)Application number : 60-023979

(71)Applicant : NATL INST FOR RES IN INORG  
MATER

(22)Date of filing : 09.02.1985

(72)Inventor : MAKISHIMA SUKEO  
KUBO HAJIME  
SHIMODAIRA KOJIRO

(54) PRODUCTION OF ALUMINOSILICATE GLASS CONTAINING RARE EARTH METAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To shorten the glass smelting time and to reduce the production cost of the titled silicate glass, by melting and vitrifying a mixture of secondary shirasu,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  concentrate.CONSTITUTION: A mixture of 30W53(wt)% secondary shirasu, 9W30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 23W54%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  concentrate is vitrified by melting. The above mixture may further contain  $\leq 13\%$   $\text{TiO}_2$  and/or  $\leq 9\%$   $\text{ZrO}_2$ .The addition of  $\text{TiO}_2$  is effective to improve chemical resistance, corrosion resistance and weathering proofness, however, crystallization takes place at  $>13\%$  to fail the production of glass. The addition of  $\text{ZrO}_2$  is effective to improve chemical resistance, corrosion resistance, weathering proofness, mechanical properties and heat-resistance, however, crystallization takes place at  $>9\%$  to fail the production of glass.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection][Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-3041

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)1月9日

C 03 C 3/095  
4/08

6674-4G  
6674-4G

審査請求 有 発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 希土類含有アルミノけい酸塩ガラスの製造法

⑯ 特 願 昭60-23979

⑰ 出 願 昭60(1985)2月9日

⑱ 発 明 者 牧 島 亮 男 茨城県新治郡桜村下広岡500-10

⑲ 発 明 者 久 保 肇 東京都杉並区和泉1-28-3

⑳ 発 明 者 下 平 高 次 郎 竜ヶ崎市小通幸谷町441-3

㉑ 出 願 人 科学技術庁無機材質研  
究所長

明 細 書

1. 発明の名称

希土類含有アルミノけい酸塩ガラスの製造法

2. 特許請求の範囲

- 1) 二次シラス30～53重量%、 $Al_2O_3$  9～30重量%、 $Y_2O_3$  コンセントレート23～54重量%を原料とし、これらの混合物を加熱熔融してガラス化することを特徴とする希土類含有アルミノけい酸塩ガラスの製造法。
- 2) 二次シラス30～53重量%、 $Al_2O_3$  9～30重量%、 $Y_2O_3$  コンセントレート23～54重量%のほか、更に $TiO_2$  13重量%または及び $ZrO_2$  9重量%を超えない量添加し、これを加熱熔融してガラス化することを特徴とする希土類含有アルミノけい酸塩ガラスの製造法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は1550℃以下の温度で熔融して製造し得られる希土類含有アルミノけい酸塩ガラスの製

造法に関する。

従来技術

シリカとアルミナからなるアルミノけい酸塩ガラスは、耐熱<sup>性</sup>が高く、機械的強度も良好であり、また耐食性、耐風化性の優れたガラスである。しかし、この系のガラスを得るためには非常に高温を必要とする。

一般の炭化けい素発熱体を使用する電気炉では、1550℃程度の温度までが限度であるために、この系のガラスは一般の電気炉による熔融法では製造することができなかつた。

一般にアルカリ酸化物、アルカリ土類酸化物を含有させると、熔融温度が低下し、1550℃程度の温度で、一般の炭化けい素を発熱体として使用した電気炉を使用してガラスを製造することが可能となる。しかし、アルカリ酸化物、アルカリ土類酸化物を含有させると、耐熱性、機械的性質、耐化学性、耐食性及び耐風化性の諸性質を低下させる問題点がある。

本発明者らはさきに、 $Y_2O_3$  を含有させると、

1550℃程度の一般の電気炉を使用してガラスを製造し得られると共に、得られるガラスは機械的に優れたものであることを明らかにした。(米国窯業協会誌61巻247～249頁(1978年))しかし、分離 $Y_2O_3$ は高価であるため、それだけコスト高となる問題点があつた。

この問題点を解決するため、本発明者らはさきに $Y_2O_3$ を製造する中間精製物であるイットリウムコンцентレートを利用すべく研究したところ、 $Y_2O_3$ の原鉱石、例えばゼノタイムより精製して得られるイットリウムコンцентレートは、数10%の $Y_2O_3$ と、残りは $Dy_2O_3$ 、 $Nd_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $Ho_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、 $Sm_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ 等の希土類酸化物よりなっているが、これを $Y_2O_3$ に代え添加使用してアルミノけい酸塩ガラスを製造したところ、(1) $Y_2O_3$ のほかの他の含有不純物はアルミノけい酸塩ガラスの特性、特に耐アルカリ性などに悪影響がない。(2)これを使用すると分離 $Y_2O_3$ を使用した場合よりもガラスの熔融点を約50℃低下し得られ、しかもその価格も $\frac{1}{5}$ であ

ろ、これらの成分のほかに上記二次シラスに含まれる前記表にある $Fe_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ が全量で約5モル以下含有するガラスが得られること、及びこれを原料とすると、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ を原料とした場合に比べて、ガラス熔融時間が約 $\frac{1}{3}$ に短縮し得られることが分つた。これらの知見に基いて本発明を完成した。

本発明の要旨は二次シラス30～53重量%、 $Al_2O_3$ 9～30重量%、 $Y_2O_3$ コンцентレート23～54重量%を原料とし、これらの混合物を加熱熔融してガラス化することを特徴とする希土類含有アルミノけい酸塩ガラスの製造法にある。

本発明において言う $Y_2O_3$ コンцентレートとは、 $Y_2O_3$ の原鉱石、例えばゼノタイムを硫酸分解法またはアルカリ分解法によつて得られる中間精製物である。アルカリ分解法で示すと、ゼノタイムを徐々に400℃の熔融した苛性ソーダに加える。反応は発熱反応で反応終了後冷却して反応物を水で抽出してリン酸ソーダ、過剰のアルカリは除去される。得られた希土類水酸化物を少量の塩

るため、安価となることが分つた。(特願昭57-180498号)

本発明者らは更にコストダウンについて研究を重ねた結果、九州に広く分散する火山灰のシラスは、その主成分がアルミノけい酸塩のガラス質のものであり、シラスの二次堆積物である二次シラスは、その化学組成がほぼ一定であることに着目し、これを利用すべく検討を加えた。二次シラスの化学組成を示すと次の通りである。

$SiO_2$	82.59モル%	75.87重量%
$Al_2O_3$	9.16 "	14.28 "
$Fe_2O_3$	0.92 "	2.24 "
$CaO$	1.54 "	1.32 "
$MgO$	0.49 "	0.30 "
$Na_2O$	3.35 "	3.18 "
$K_2O$	1.95 "	2.80 "

このように、 $SiO_2$ と $Al_2O_3$ の成分合計は約92モル%で、大部分がアルミノけい酸塩であるので、 $Y_2O_3$ コンцентレート、二次シラス及び $Al_2O_3$ を原料としてガラスを製造することを試みたこと

酸に溶解し、この溶液にしゅう酸を加えて希土しゅう酸塩とし、これを900℃で焼成するイットリウムコンцентレートが得られる。その分析例を示すと次の通りである。

イットリウムコンцентレートの分析例(%)

希土ベース		希土ベース	
$Y_2O_3$	62.9%	$Sm_2O_3$	1.4
$CeO_2$	3.14	$Nd_2O_3$	4.3
$La_2O_3$	2.23	$Pr_2O_3$	0.88
$Eu_2O_3$	0.02	$ThO_2$	<0.2
$Gd_2O_3$	2.7	希土	98.0%
$Dy_2O_3$	11.3	IgLoss	0.2
$Er_2O_3$	1.43	$CaO$	<0.2
$Ho_2O_3$	3.8	$SO_3$	<0.5
$Yb_2O_3$	5.0	$P_2O_5$	<0.1

すなわち、鉱石中の成分元素のまま分選操作を行わないで含有しているものである。

本発明のガラス原料において、二次シラスが30

重量%より少ないと熔融温度が高くなり、1550℃ではガラス化できない。また、53重量%を超えると希土類含有アルミノけい酸塩ガラスの特性が発揮できなくなる。

$Al_2O_3$  が9重量%より少ないとガラス化しなく、30重量%を超えると熔融温度が高くなり、1550℃ではガラスが得られない。

$Y_2O_3$  コンセントレートが23重量%より少ないと希土類酸化物含有ガラスとしての特性が発揮できず、また1550℃ではガラスが得られなく、54重量%を超えると結晶化してしまいガラスが得られない。

従つて、二次シラスは30～53重量%、 $Al_2O_3$  は9～30重量%、 $Y_2O_3$  コンセントレートは23～54重量%の範囲の量であることが必要である。

前記の原料のほかに、必要に応じて  $TiO_2$ 、13重量%、およびまたは  $ZrO_2$ 、9重量%を超えない量添加してもよい。 $TiO_2$  の添加は耐化学性、耐食性、耐風化性を高める作用をするが、13重量%を超えると結晶化してしまいガラスが得られな

い。 $ZrO_2$  の添加は耐化学性、耐食性、耐風化性、機械的性質、耐熱性を高める作用をするが9重量%を超えると結晶化してしまいガラスが得られない。

以上のような原料は1550℃以下の温度で溶解しガラス化し、希土類含有アルミノけい酸塩ガラスが得られる。

#### 実施例 1.

二次シラス 51.93 重量%、 $Al_2O_3$  12.60 重量%、 $Y_2O_3$  コンセントレート 35.47 重量%の割合で混合したものを白金るつぽに入れ、電気炉中で1500℃で2時間加熱熔融した後アルミニウム板上に流し出し放冷した。明るい薄褐色の泡のない透明なガラスが得られた。

このガラスの熱膨張率は  $53.1 \times 10^{-7} 1/^\circ C$  であり、一般の窓ガラスよりもはるかに低熱膨張率である。そのために窓ガラスとして使用する際の耐熱衝撃性は一般のソーダ石灰系のガラス(熱膨張率は約  $90 \times 10^{-7} 1/^\circ C$ ) より高い。このガラスが熔融した状態で炉外に白金るつぽを取り出し、

手引きによりガラス繊維化を行つたところ、数  $\mu m$  ～数  $mm$  の各種太さで1m以上の長さのガラス繊維を容易に得ることができた。密度は  $3.258 g/cm^3$ 、ビーカー硬度は  $860 kg/mm^2$  で、硬いガラスである。

その化学組成は、原料割合から計算すると、 $SiO_2$  39.40 重量%、(以下%は重量)、 $Al_2O_3$  20.02%、 $Fe_2O_3$  1.16%、 $CaO$  0.69%、 $MgO$  0.16%、 $Na_2O$  1.65%、 $K_2O$  1.45%、イットリアコンセントレート 35.47%である。

#### 実施例 2.

二次シラス 36.08 重量%、 $Al_2O_3$  26.03 重量%、イットリアコンセントレート 37.89 重量%の割合で混合したものを白金るつぽに入れ、電気炉中で1450℃で1.5時間、続いて電気炉の温度を1500℃にあげ20分間加熱熔融した後、アルミニウム板上に流し出し放冷した。明るい薄褐色の透明なガラスが得られた。このガラスの熱膨張率は  $53.0 \times 10^{-7} 1/^\circ C$ 、密度は  $3.456 g/cm^3$  であつた。

#### 実施例 3.

二次シラス 40.28 重量%、 $Al_2O_3$  17.53 重量%、イットリアコンセントレート 42.19 重量%の割合で混合したものを白金るつぽに入れ、電気炉中で1500℃で1.5時間加熱熔融した後、アルミニウム板上に流し出し放冷した。明るい薄褐色の泡のない透明なガラスが得られた。このガラスの熱膨張率は  $59.2 \times 10^{-7} 1/^\circ C$ 、密度は  $3.521 g/cm^3$  であつた。また、このガラスも実施例1と同様に容易に繊維化することができた。

#### 実施例 4.

二次シラス 30.19 重量%、 $Al_2O_3$  18.26 重量%、イットリアコンセントレート 40.00 重量%、 $TiO_2$  11.55 重量%の割合で混合したものを白金るつぽに入れ、これを電気炉中で1550℃で1.5時間加熱熔融した。この熔融物をアルミニウム板上に流し出し放冷した。

赤味を帯びた茶褐色の泡のない透明なガラスが得られた。このガラスの熱膨張率は  $56 \times 10^{-7} 1/^\circ C$ 、密度は  $3.612 g/cm^3$  であつた。

#### 実施例 5.

二次シラス 35.12 重量%,  $Al_2O_3$  17.06 重量%, イットリアコンцентレート 39.11 重量%,  $ZrO_2$  8.71 重量%の割合で混合したものを白金るつぽに入れ、これを電気炉中で 1550℃ で 1.5 時間加熱溶解した。この溶解物をアルミニウム板上に流し出し放冷した。明るい薄褐色の泡のない透明なガラスが得られた。このガラスの熱膨張率は  $53.0 \times 10^{-7} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ 、密度は  $3.621 \text{ g/cm}^3$  であった。

#### 発明の効果

本発明の方法によると、二次シラス及びイットリアコンцентレートを使用するため、 $Y_2O_3$  を含有するアルミノけい酸塩が安価に得られ、且つ溶解温度も低いので一般の電気炉で溶解し得られ、また加熱時間も短かくてすみ、得られるガラスはアルミノけい酸塩ガラスの特性をそのまま保有する優れた効果を有する。また得られるガラスは高弾性率を有し、耐アルカリ性が高いのでセメントと複合して使用することができる。そして、 $Fe_2O_3$  と  $CeO_2$  を含有するため紫外線吸収特性を有し、紫外線吸収着色透明ガラスとしてサンルームの窓、

自動車用ルーフ窓、その他各種の理化学用の紫外線吸収容器、窓材としても有効に使用し得られる。

特許出願人 科学技術庁無機材質研究所長

後 藤 優

First Hit☐ **Generate Collection** **Print**

L94: Entry 74 of 111

File: DWPI

Jan 9, 1987

DERWENT-ACC-NO: 1987-046201

DERWENT-WEEK: 198707

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Mfg. rare earth metal contg. aluminosilicate - by heat fusing mixt. contg. volcanic ash, aluminium oxide and yttrium oxide

PATENT-ASSIGNEE: KAGAKU GIJUTSU-CHO KINZ (KAGG)

PRIORITY-DATA: 1985JP-0023979 (February 9, 1985)

**Search Selected** **Search ALL** **Clear**

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <u>JP 62003041 A</u>	January 9, 1987		004	
<input type="checkbox"/> <u>JP 90010777 B</u>	March 9, 1990		000	

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 62003041A	February 9, 1985	1985JP-0023979	

INT-CL (IPC): C03C 3/09; C03C 4/08; C03C 6/00; C03C 13/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 62003041A

## BASIC-ABSTRACT:

Rare earth metal-contg. aluminosilicate is obtd. by heat-fusing a mixt. comprising 30-53wt.% of secondary Sirasu (volcanic ash), 9-30wt.% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 23-54wt.% of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentrate so as as to vitrify. Pref. 13wt.% TiO<sub>2</sub> and/or 9wt.% ZrO<sub>2</sub> are added to improve chemical resistance, corrosion resistance, etc.

ADVANTAGE - The glass fusion time is shortened.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 62003041A

## EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: L01

CPI-CODES: L01-A;

BEST AVAILABLE COPY